

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 2 月 12 日 (12.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/013073 A1(51) 国際特許分類⁷: C07C 13/567,
13/66, C09K 11/06, H05B 33/14, 33/22

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009606

(22) 国際出願日: 2003 年 7 月 29 日 (29.07.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-225636 2002 年 8 月 2 日 (02.08.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光興産株式会社 (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) [JP/JP];
〒100-8321 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井戸 元久 (IDO, Motohisa) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦

市上泉1280番地 Chiba (JP). 舟橋 正和 (FUNAHASHI, Masakazu) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP). 東海林 弘 (TOKAIRIN, Hiroshi) [JP/JP]; 〒299-0205 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 Chiba (JP).

(74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門3丁目2番2号 プリヂストン虎ノ門ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.

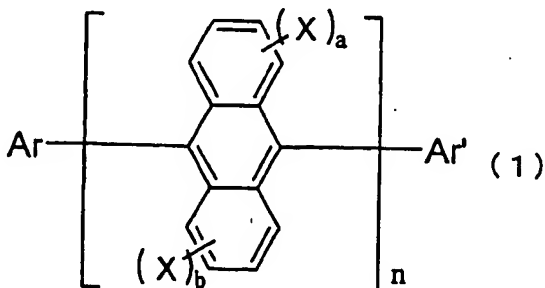
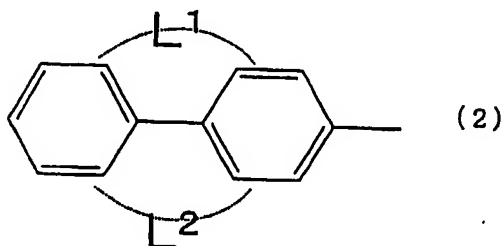
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ANTHRACENE DERIVATIVES AND ORGANIC ELECTROLUMINESCENT DEVICES MADE BY USING THE SAME

(54) 発明の名称: アントラセン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57) Abstract: Anthracene derivatives represented by the general formula (1) which little cause crystallization and are freed from thermal decomposition in vapor deposition and which exhibit high luminous efficiency and attain uniform light outputs even at high temperature; and organic EL devices made by using the same: (1) [wherein Ar is a group represented by the general formula (2): (2) (wherein L¹ and L² are each optionally substituted methylene, ethylene, or the like and at least one of L¹ and L² is present); Ar' is optionally substituted aryl having 6 to 50 nuclear constituent carbon atoms; X is alkyl or the like; a and b are each an integer of 0 to 4; and n is an integer of 1 to 3].

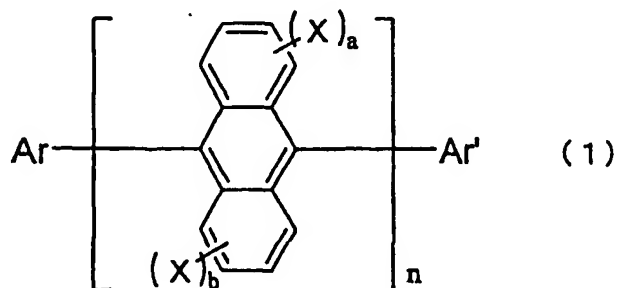
[続葉有]

WO 2004/013073 A1

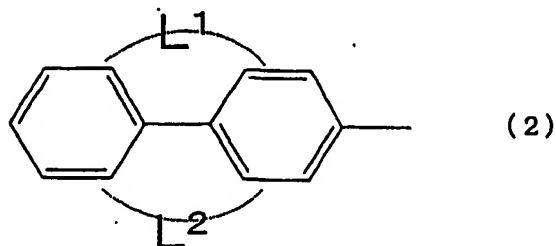


(57) 要約:

結晶化しにくく、蒸着時に熱分解が生じないので、発光効率が高く、高温でも均一な発光が可能な下記一般式(1)で表されるアントラセン誘導体、及びそれを利用した有機EL素子を提供する。



[式中、Arは下記一般式(2)で表される基である。]



(式中、L¹及びL²は、それぞれ置換もしくは無置換のメチレン基、エチレン基等であり、少なくともどちらかが存在する。)

Ar'は置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、Xはアルキル基等、a及びbは0～4の整数、nは1～3の整数である。]

明 細 書

アントラセン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子

技術分野

本発明は、アントラセン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関し、さらに詳しくは、発光効率が高く、高温でも均一な発光が可能なアントラセン誘導体及びそれを利用した有機エレクトロルミネッセンス素子に関するものである。

背景技術

有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、エレクトロルミネッセンスをELと略記することがある）は、電界を印加することより、陽極より注入された正孔と陰極より注入された電子の再結合エネルギーにより蛍光性物質が発光する原理を利用した自発光素子である。イーストマン・コダック社のC. W. Tangらによる積層型素子による低電圧駆動有機EL素子の報告（C. W. Tang, S. A. Vanslyke, アプライドフィジックスレターズ(Applied Physics Letters), 51巻、913頁、1987年等）がなされて以来、有機材料を構成材料とする有機EL素子に関する研究が盛んに行われている。Tangらは、トリス（8-ヒドロキシキノリノールアルミニウム）を発光層に、トリフェニルジアミン誘導体を正孔輸送層に用いている。積層構造の利点としては、発光層への正孔の注入効率を高めること、陰極より注入された電子をブロックして再結合により生成する励起子の生成効率を高めること、発光層内で生成した励起子を閉じ込めること等が挙げられる。この例のように有機EL素子の素子構造としては、正孔輸送（注入）層、電子輸送発光層の2層型、または正孔輸送（注入）層、発光層、電子輸送（注入）層の3層型等がよく知られている。こうした積層型構造素子では注入された正

孔と電子の再結合効率を高めるため、素子構造や形成方法の工夫がなされている。

また、発光材料としてはトリス（８－キノリノラート）アルミニウム錯体等のキレート錯体、クマリン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、ビススチリルアリーレン誘導体、オキサジアゾール誘導体等の発光材料が知られており、それらからは青色から赤色までの可視領域の発光が得られることが報告されており、カラー表示素子の実現が期待されている（例えば、特開平８－２３９６５５号公報、特開平７－１３８５６１号公報、特開平３－２００２８９号公報等）。

また、有機ＥＬ素子の実用化に当たっては、長時間の駆動安定性及び車搭載などにおける高温環境下での駆動安定性や保存安定性などが求められている。その中であって、大きな問題となっているのが、これらの環境下において構成材料が結晶化し、素子の発光均一性を損なうことである。長時間の駆動においては、素子自体の発熱による温度上昇や、外的環境変化による熱により、素子の構成材料は大きな熱変動を受けることになる。その結果、有機化合物が結晶化する現象が知られている。結晶化は、素子の短絡や欠陥を発生させ、発光面の均一性を損なうだけでなく、発光停止にいたる場合もある。このため、このような結晶化を抑える技術の研究がなされてきた。

また、発光材料としてフェニルアントラセン誘導体を用いた素子が特開平８－０１２６００号公報に開示されている。このようなアントラセン誘導体は青色発光材料として用いられるが、素子寿命を伸ばすように薄膜の安定性が求められていた。しかしながら従来のモノアントラセン誘導体は結晶化し薄膜が破壊される場合が多く改善が求められていた。さらに、特開２００２－１５４９９３号公報には、アントラセン環とフルオレン環が直接結合した化合物を用いた発光素子が開示されているが、やはり、高温下での発光の均一性を向上させるところまでは達成できていなかった。

さらに、アントラセンの９，１０位にスピロフルオレンを置換した発光材料が

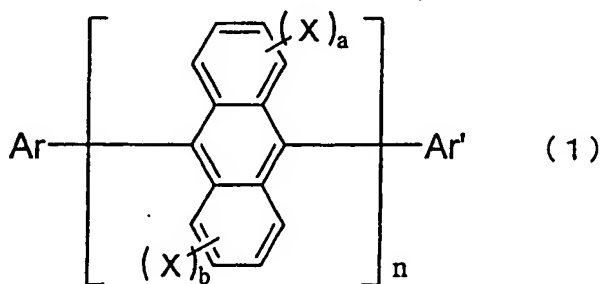
開示されている（特開 2 0 0 2 - 1 2 1 5 4 7 号公報）。しかし、この発光材料は、結晶化については改善がされているものの、分子量の大きなスピロフルオレン骨格を二カ所に有しているため、蒸発温度として 4 0 0℃以上の高温が必要となり、蒸着時に熱分解が生じて、発光色が青色にならないという問題があった。

発明の開示

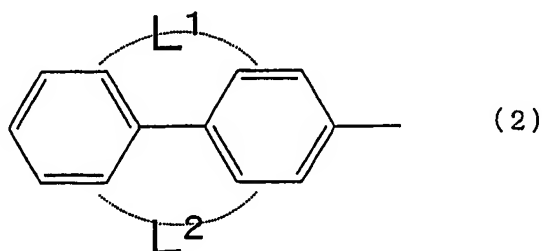
本発明は、前記の課題を解決するためなされたもので、発光効率が高く、高温でも均一な発光が可能なアントラセン誘導体及びそれを利用した有機 EL 素子を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記目的を達成するために、鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（1）で表される特定のアントラセン誘導体が結晶化しにくい上、高ガラス転移温度であり、有機 EL 素子の発光材料や正孔輸送材料として用いると、発光効率が高く、高温でも均一な発光が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記一般式（1）で表されるアントラセン誘導体を提供するものである。



〔式中、Ar は、置換もしくは無置換の下記一般式（2）で表される基である。〕



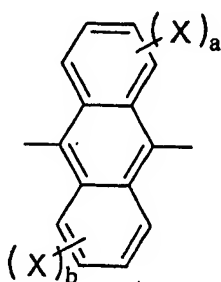
(式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ置換もしくは無置換の環構造を有する連結基であり、少なくともどちらかが存在する。)

Ar' は置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基である。

X は、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 60 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールチオ基である。

a 及び b は、それぞれ 0 ～ 4 の整数であり、 X が複数ある場合は、 X はそれぞれ同じでも異なってもよい。

n は 1 ～ 3 の整数である。また、 n が 2 以上の場合は、[] 内の

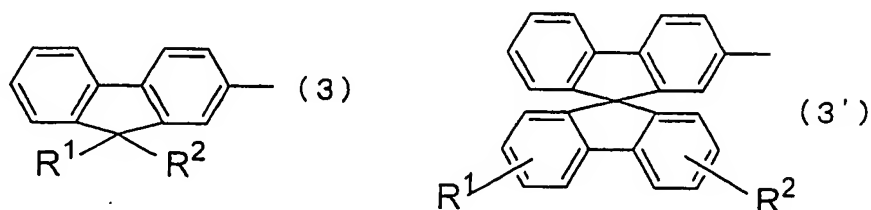


は、同じでも異なってもよい。

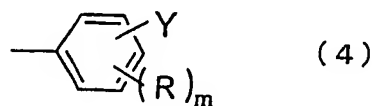
ただし、 Ar が下記一般式 (3) で表わされる場合には、① Ar' は下記一般式 (4) で表わされるアリール基であるか、又は② a と b が同時に 0 ではなく、かつ X が、置換もしくは無置換の炭素数 4 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 4 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 60 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 10 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数 10 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のア

リールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールチオ基である。

また、Ar が下記一般式 (3') で表わされる場合には、Ar' は下記一般式 (4) で表わされるアリール基である。



(式中、R¹ 及び R² は、それぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 6 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 6 のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基である。)



(式中、Y は、置換もしくは無置換の核原子数 10 以上の芳香族縮合環残基、又は置換もしくは無置換の核原子数 12 以上の芳香族非縮合環残基である。

R は、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールチオ基である。

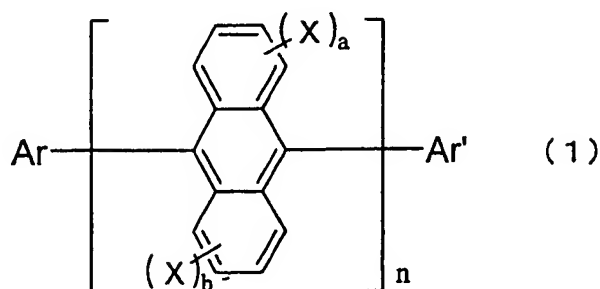
m は 0 ～ 4 の整数である。)]

また、本発明は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機 EL 素子において、該有機薄膜層の少なくとも 1 層が、前記一般式 (1) で表されるアントラセン誘導体を単独もしくは混

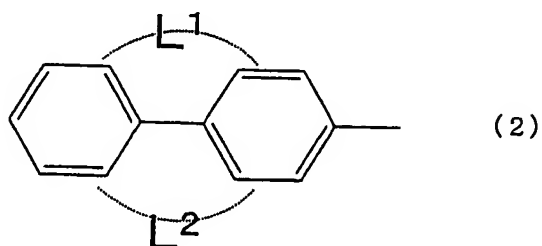
化合物の成分として含有する有機EL素子を提供するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明のアントラセン誘導体は、下記一般式(1)で表される化合物からなるものである。



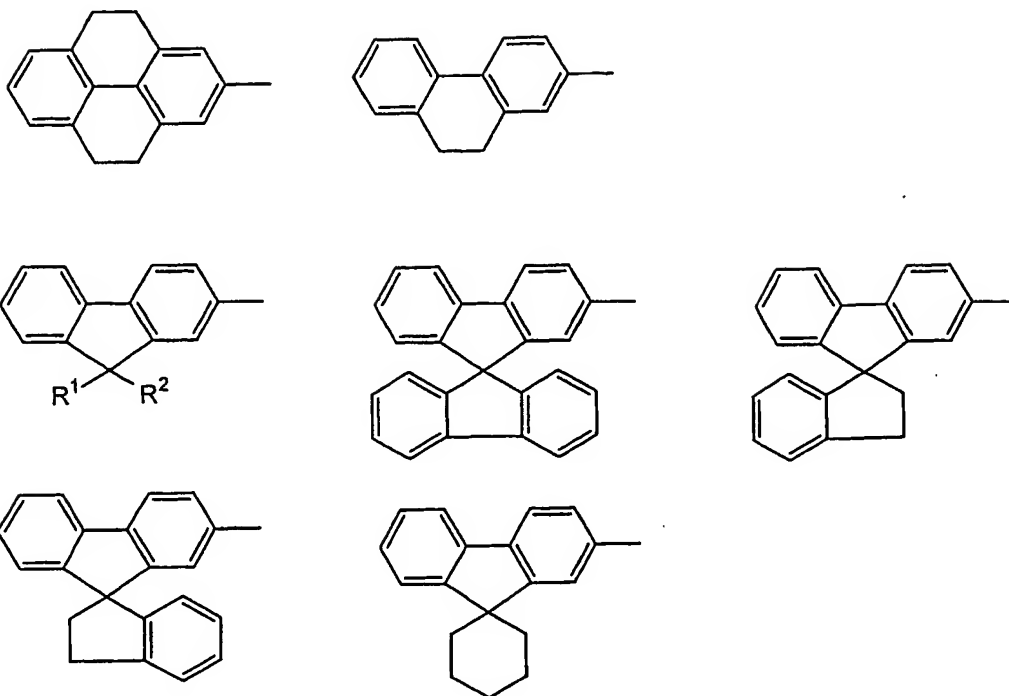
Arは、置換もしくは無置換の下記一般式(2)で表される基



であり置換されていてもよく、L¹及びL²は、それぞれ置換もしくは無置換の環構造を有する連結基であり、少なくともどちらかが存在する。

L¹及びL²の連結基としては、少なくとも1以上の炭素原子を介して2つのフェニル基を連結していて、しかも2つのフェニル基が非共役であるものであれば特に限定されないが、具体例としては、メチレン基、エチレン基、ジメチルメチレン基、ジフェニルメチレン基、ラクトン環、ペプチド基等の構造を有するものが挙げられ、特に、メチレン基又はエチレン基の構造を有するものが好ましい。

Arの具体例を以下に示す。これらは、それぞれ置換基を有していてもよい。



上記式中の R^1 及び R^2 は、前記と同様である。

Ar' は置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基であり、アリール基の例としては、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、フルオレニル

基、前記Arで表される基等が挙げられる。

Xは、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基である。

Xにおける置換もしくは無置換のアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシー-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-t-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-t-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-

シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロピル基、2, 3-ジシアノ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のアルコキシ基は、-OAで表される基であり、Aの例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、イソブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシイソブチル基、1, 2-ジヒドロキシエチル基、1, 3-ジヒドロキシイソプロピル基、2, 3-ジヒドロキシ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリヒドロキシプロピル基、クロロメチル基、1-クロロエチル基、2-クロロエチル基、2-クロロイソブチル基、1, 2-ジクロロエチル基、1, 3-ジクロロイソプロピル基、2, 3-ジクロロ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリクロロプロピル基、ブロモメチル基、1-ブロモエチル基、2-ブロモエチル基、2-ブロモイソブチル基、1, 2-ジブロモエチル基、1, 3-ジブロモイソプロピル基、2, 3-ジブロモ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリブロモプロピル基、ヨードメチル基、1-ヨードエチル基、2-ヨードエチル基、2-ヨードイソブチル基、1, 2-ジヨードエチル基、1, 3-ジヨードイソプロピル基、2, 3-ジヨード-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリヨードプロピル基、アミノメチル基、1-アミノエチル基、2-アミノエチル基、2-アミノイソブチル基、1, 2-ジアミノエチル基、1, 3-ジアミノイソプロピル基、2, 3-ジアミノ-tert-ブチル基、1, 2, 3-トリアミノプロピル基、シアノメチル基、1-シアノエチル基、2-シアノエチル基、2-シアノイソブチル基、1, 2-ジシアノエチル基、1, 3-ジシアノイソプロ

ピル基、2, 3-ジシアノ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリシアノプロピル基、ニトロメチル基、1-ニトロエチル基、2-ニトロエチル基、2-ニトロイソブチル基、1, 2-ジニトロエチル基、1, 3-ジニトロイソプロピル基、2, 3-ジニトロ-*tert*-ブチル基、1, 2, 3-トリニトロプロピル基等が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のシクロアルキル基の例としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-メチルシクロヘキシル、アダマンチル基、ノルボルニル基等が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、1-フェニルイソプロピル基、2-フェニルイソプロピル基、フェニル-*tert*-ブチル基、 α -ナフチルメチル基、1- α -ナフチルエチル基、2- α -ナフチルエチル基、1- α -ナフチルイソプロピル基、2- α -ナフチルイソプロピル基、 β -ナフチルメチル基、1- β -ナフチルエチル基、2- β -ナフチルエチル基、1- β -ナフチルイソプロピル基、2- β -ナフチルイソプロピル基、1-ピロリルメチル基、2-(1-ピロリル)エチル基、*p*-メチルベンジル基、*m*-メチルベンジル基、*o*-メチルベンジル基、*p*-クロロベンジル基、*m*-クロロベンジル基、*o*-クロロベンジル基、*p*-ブロモベンジル基、*m*-ブロモベンジル基、*o*-ブロモベンジル基、*p*-ヨードベンジル基、*m*-ヨードベンジル基、*o*-ヨードベンジル基、*p*-ヒドロキシベンジル基、*m*-ヒドロキシベンジル基、*o*-ヒドロキシベンジル基、*p*-アミノベンジル基、*m*-アミノベンジル基、*o*-アミノベンジル基、*p*-ニトロベンジル基、*m*-ニトロベンジル基、*o*-ニトロベンジル基、*p*-シアノベンジル基、*m*-シアノベンジル基、*o*-シアノベンジル基、1-ヒドロキシ-2-フェニルイソプロピル基、1-クロロ-2-フェニルイソプロピル基、トリチル基等が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のアリール基の例としては、フェニル基、1-

ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4"-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基等が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換の芳香族複素環基の例としては、1-ピロリル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、1-インドリル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、2-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソ

キノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、9-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナ

ンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、10-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、10-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-トープチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-トープチル-1-インドリル基、4-トープチル-1-インドリル基、2-トープチル-3-インドリル基、4-トープチル-3-インドリル基等が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のアリールオキシ基は、-OZと表され、Zの例としてはフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、1-アントリル基、

2-アントリル基、9-アントリル基、1-フェナントリル基、2-フェナントリル基、3-フェナントリル基、4-フェナントリル基、9-フェナントリル基、1-ナフタセニル基、2-ナフタセニル基、9-ナフタセニル基、1-ピレニル基、2-ピレニル基、4-ピレニル基、2-ビフェニルイル基、3-ビフェニルイル基、4-ビフェニルイル基、p-ターフェニル-4-イル基、p-ターフェニル-3-イル基、p-ターフェニル-2-イル基、m-ターフェニル-4-イル基、m-ターフェニル-3-イル基、m-ターフェニル-2-イル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、p-tert-ブチルフェニル基、p-(2-フェニルプロピル)フェニル基、3-メチル-2-ナフチル基、4-メチル-1-ナフチル基、4-メチル-1-アントリル基、4'-メチルビフェニルイル基、4''-tert-ブチル-p-ターフェニル-4-イル基、2-ピロリル基、3-ピロリル基、ピラジニル基、2-ピリジニル基、3-ピリジニル基、4-ピリジニル基、2-インドリル基、3-インドリル基、4-インドリル基、5-インドリル基、6-インドリル基、7-インドリル基、1-イソインドリル基、3-イソインドリル基、4-イソインドリル基、5-イソインドリル基、6-イソインドリル基、7-イソインドリル基、2-フリル基、3-フリル基、2-ベンゾフラニル基、3-ベンゾフラニル基、4-ベンゾフラニル基、5-ベンゾフラニル基、6-ベンゾフラニル基、7-ベンゾフラニル基、1-イソベンゾフラニル基、3-イソベンゾフラニル基、4-イソベンゾフラニル基、5-イソベンゾフラニル基、6-イソベンゾフラニル基、7-イソベンゾフラニル基、2-キノリル基、3-キノリル基、4-キノリル基、5-キノリル基、6-キノリル基、7-キノリル基、8-キノリル基、1-イソキノリル基、3-イソキノリル基、4-イソキノリル基、5-イソキノリル基、6-イソキノリル基、7-イソキノリル基、8-イソキノリル基、2-キノキサリニル基、5-キノキサリニル基、6-キノキサリニル基、1-カルバゾリル基、2-カルバゾリル基、3-カルバゾリル基、4-カルバゾリル基、1-フェナンスリジニル基、2-フェナンスリジニル基

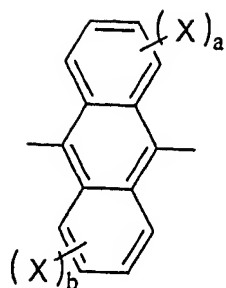
ル基、3-フェナンスリジニル基、4-フェナンスリジニル基、6-フェナンスリジニル基、7-フェナンスリジニル基、8-フェナンスリジニル基、9-フェナンスリジニル基、10-フェナンスリジニル基、1-アクリジニル基、2-アクリジニル基、3-アクリジニル基、4-アクリジニル基、9-アクリジニル基、1, 7-フェナンスロリン-2-イル基、1, 7-フェナンスロリン-3-イル基、1, 7-フェナンスロリン-4-イル基、1, 7-フェナンスロリン-5-イル基、1, 7-フェナンスロリン-6-イル基、1, 7-フェナンスロリン-8-イル基、1, 7-フェナンスロリン-9-イル基、1, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1, 8-フェナンスロリン-2-イル基、1, 8-フェナンスロリン-3-イル基、1, 8-フェナンスロリン-4-イル基、1, 8-フェナンスロリン-5-イル基、1, 8-フェナンスロリン-6-イル基、1, 8-フェナンスロリン-7-イル基、1, 8-フェナンスロリン-9-イル基、1, 8-フェナンスロリン-10-イル基、1, 9-フェナンスロリン-2-イル基、1, 9-フェナンスロリン-3-イル基、1, 9-フェナンスロリン-4-イル基、1, 9-フェナンスロリン-5-イル基、1, 9-フェナンスロリン-6-イル基、1, 9-フェナンスロリン-7-イル基、1, 9-フェナンスロリン-8-イル基、1, 9-フェナンスロリン-10-イル基、1, 10-フェナンスロリン-2-イル基、1, 10-フェナンスロリン-3-イル基、1, 10-フェナンスロリン-4-イル基、1, 10-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-1-イル基、2, 9-フェナンスロリン-3-イル基、2, 9-フェナンスロリン-4-イル基、2, 9-フェナンスロリン-5-イル基、2, 9-フェナンスロリン-6-イル基、2, 9-フェナンスロリン-7-イル基、2, 9-フェナンスロリン-8-イル基、2, 9-フェナンスロリン-10-イル基、2, 8-フェナンスロリン-1-イル基、2, 8-フェナンスロリン-3-イル基、2, 8-フェナンスロリン-4-イル基、2, 8-フェナンスロリン-5-イル基、2, 8-フェナンスロリン-6-イル基、2, 8-

フェナンスロリン-7-イル基、2, 8-フェナンスロリン-9-イル基、2, 8-フェナンスロリン-10-イル基、2, 7-フェナンスロリン-1-イル基、2, 7-フェナンスロリン-3-イル基、2, 7-フェナンスロリン-4-イル基、2, 7-フェナンスロリン-5-イル基、2, 7-フェナンスロリン-6-イル基、2, 7-フェナンスロリン-8-イル基、2, 7-フェナンスロリン-9-イル基、2, 7-フェナンスロリン-10-イル基、1-フェナジニル基、2-フェナジニル基、1-フェノチアジニル基、2-フェノチアジニル基、3-フェノチアジニル基、4-フェノチアジニル基、1-フェノキサジニル基、2-フェノキサジニル基、3-フェノキサジニル基、4-フェノキサジニル基、2-オキサゾリル基、4-オキサゾリル基、5-オキサゾリル基、2-オキサジアゾリル基、5-オキサジアゾリル基、3-フラザニル基、2-チエニル基、3-チエニル基、2-メチルピロール-1-イル基、2-メチルピロール-3-イル基、2-メチルピロール-4-イル基、2-メチルピロール-5-イル基、3-メチルピロール-1-イル基、3-メチルピロール-2-イル基、3-メチルピロール-4-イル基、3-メチルピロール-5-イル基、2-ト-ブチルピロール-4-イル基、3-(2-フェニルプロピル)ピロール-1-イル基、2-メチル-1-インドリル基、4-メチル-1-インドリル基、2-メチル-3-インドリル基、4-メチル-3-インドリル基、2-ト-ブチル-1-インドリル基、4-ト-ブチル-1-インドリル基、2-ト-ブチル-3-インドリル基、4-ト-ブチル-3-インドリル基等が挙げられる。

Xにおける置換もしくは無置換のアリールチオ基は、-SZと表され、Zの例としては前記アリールオキシ基のZと同様のものが挙げられる。

一般式(1)において、a及びbは、それぞれ0～4の整数であり、0～1であると好ましい。Xが複数ある場合は、それぞれ同じでも異なってもよい。

nは1～3の整数である。また、nが2以上の場合は、[]内の

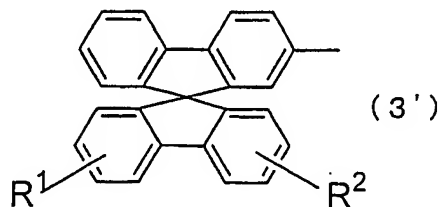
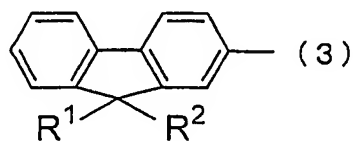


は、同じでも異なってもよい。

一般に、アントラセン誘導体は結晶性が高く、有機EL素子用発光材料として用いた場合には、発光の均一性や素子の歩留まり低下を招く恐れがある。

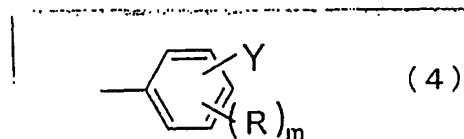
このため、本発明のアントラセン誘導体においては、一般式(1)で、Arが下記一般式(3)で表わされる場合には、①Ar'は下記一般式(4)で表わされるアリール基であるか、又は②aとbが同時に0ではなく、かつXが、置換もしくは無置換の炭素数4～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数4～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数10～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数10～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基である。

また、Arが下記一般式(3')で表わされる場合には、Ar'は下記一般式(4)で表わされるアリール基である。



一般式(3)及び(3')式中、R¹及びR²は、それぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～6のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のア

ルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基である。



一般式(4)中、Yは、置換もしくは無置換の核原子数10以上の芳香族縮合環残基、又は置換もしくは無置換の核原子数12以上の芳香族非縮合環残基である。

Yにおける置換もしくは無置換の芳香族縮合環の例としては、ナフタレン、フルオランテン、ペリレン、ペンタセン、フェナンスレン、クリセン、ベンズアントラセン、ピレン等が挙げられる。

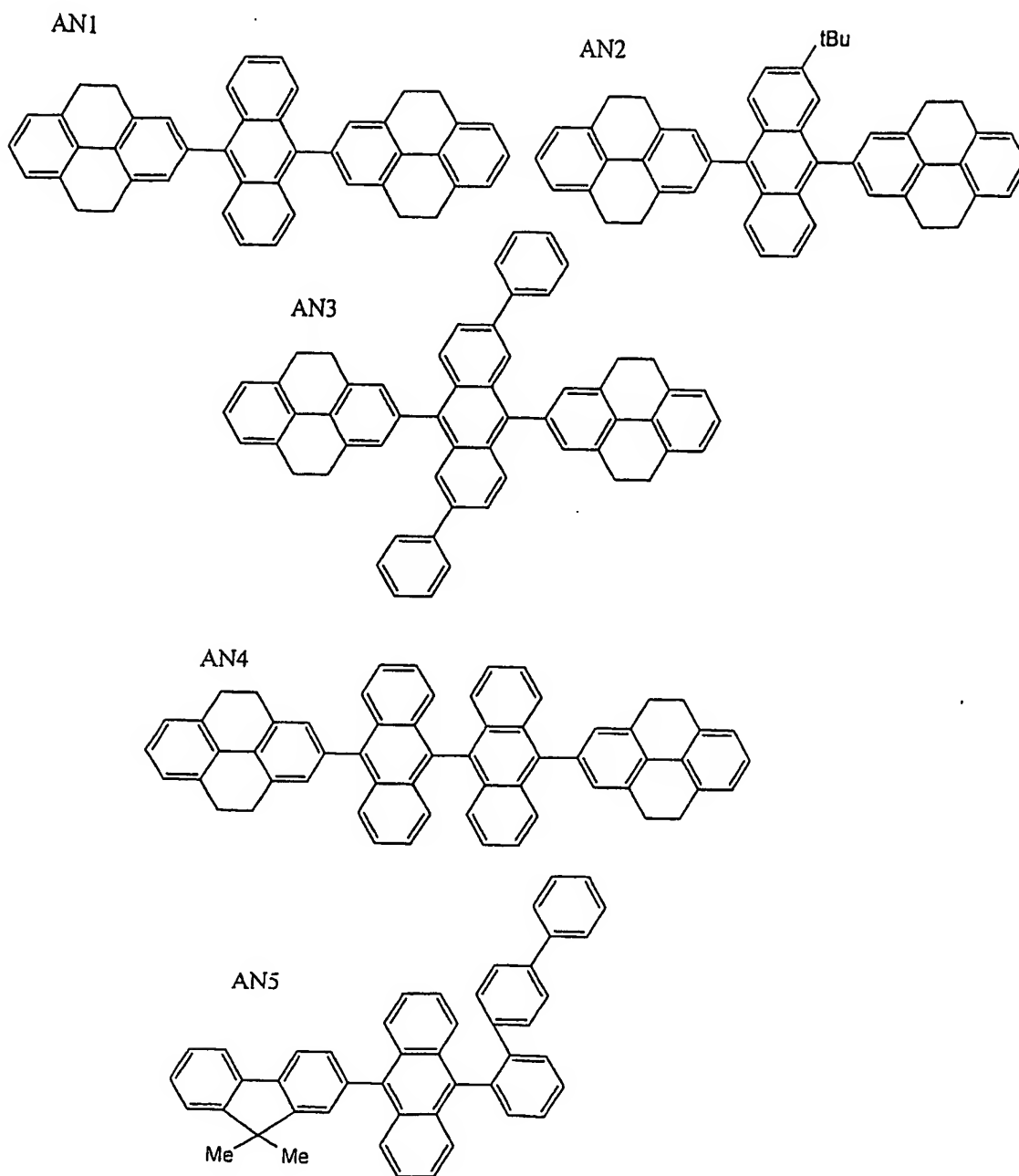
Yにおける置換もしくは無置換の芳香族非縮合環の例としては、ビフェニル、ターフェニル、クォーターフェニル等が挙げられる。

Rは、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基である。これらの各基の具体例としては、前記Xにおけると同様のものが挙げられる。

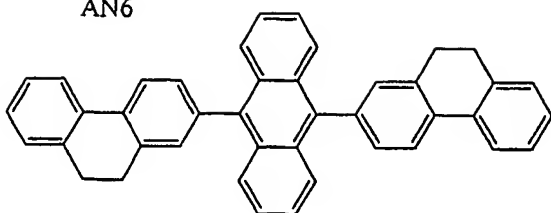
mは0～4の整数である。

前記X、Ar、Ar'、R¹、R²、Y及びRが示す基における置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、ニトロ基、シアノ基、アルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルコキシ基、芳香族複素環基、アラルキル基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、又はカルボキシル基などが挙げられる。

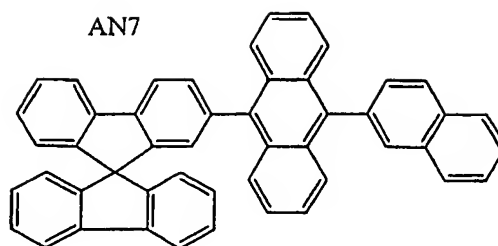
本発明の一般式(1)で表されるアントラセン誘導体の具体例を以下に示すが、これら例示化合物に限定されるものではない。



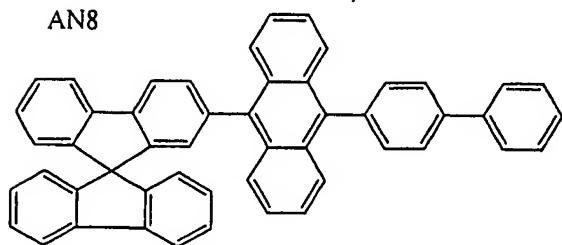
AN6



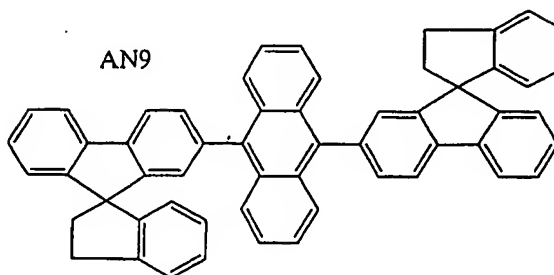
AN7



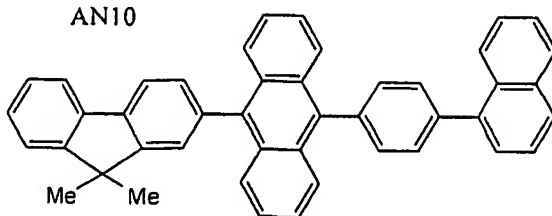
AN8



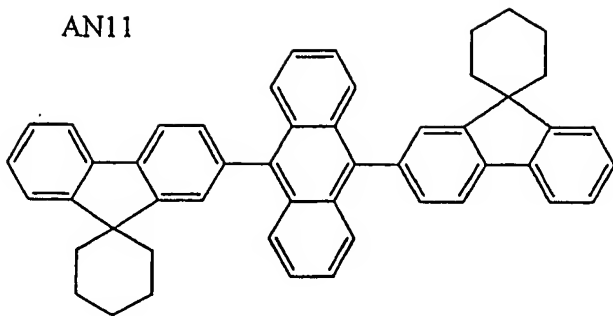
AN9



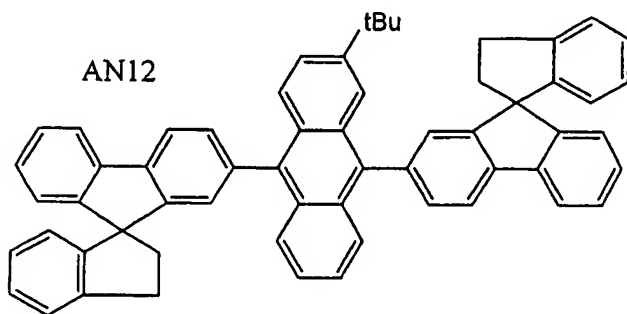
AN10



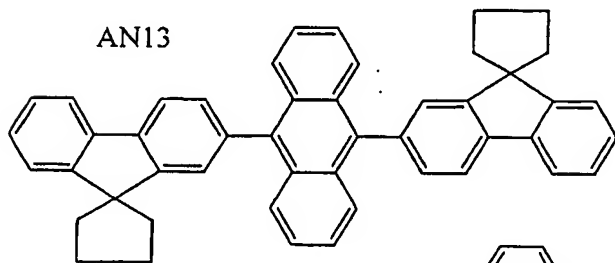
AN11



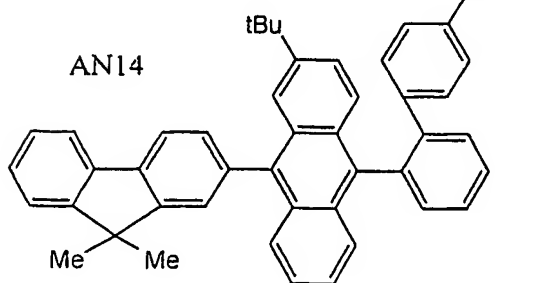
AN12

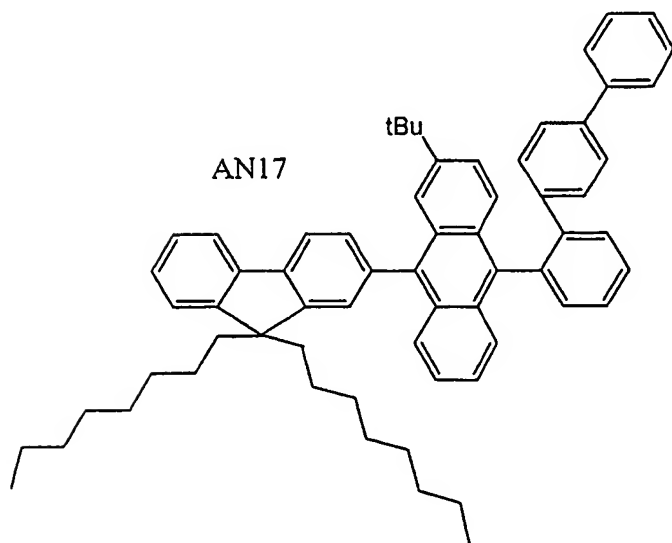
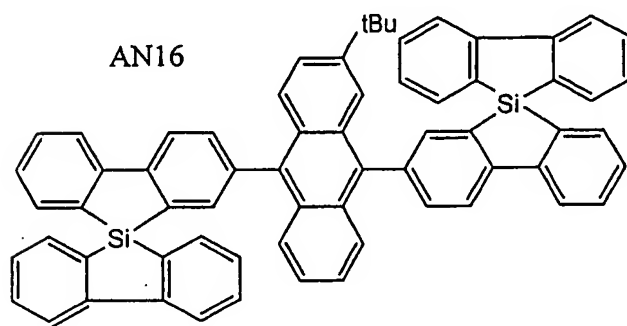
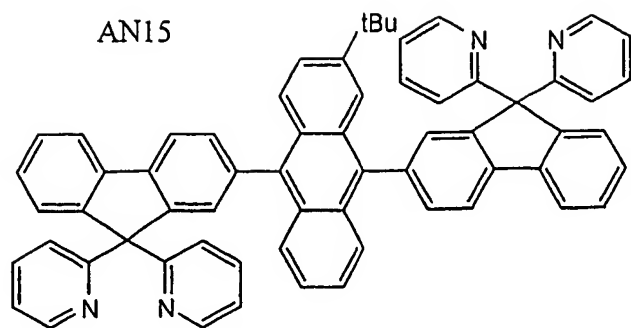


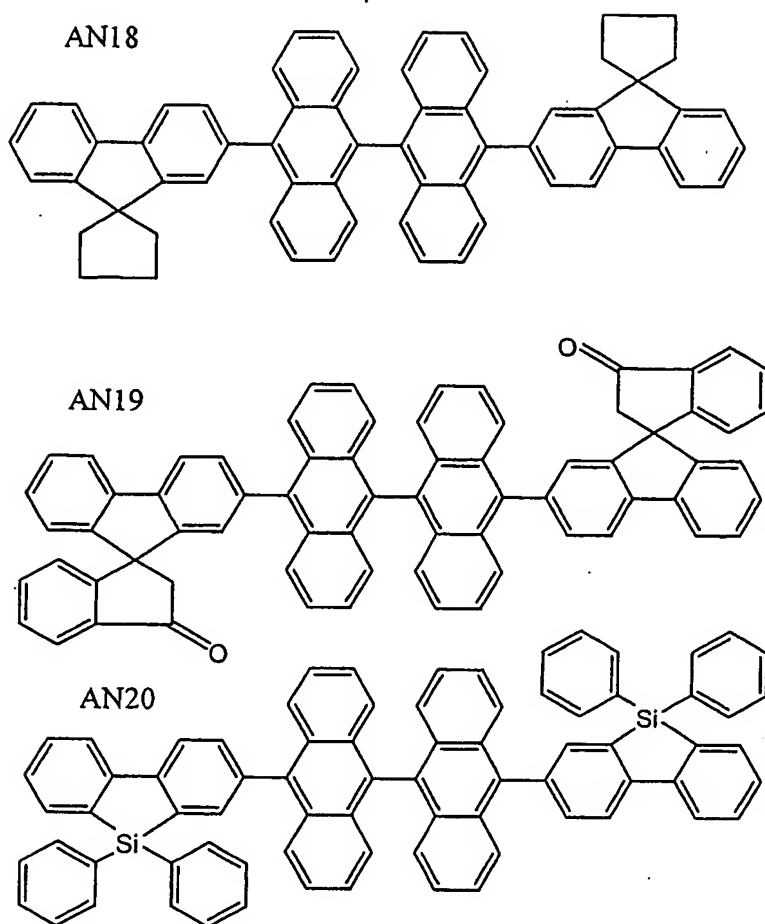
AN13



AN14







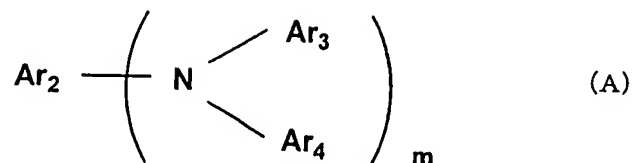
本発明のアントラセン誘導体は、有機EL素子用発光材料及び正孔輸送材料として用いると好ましい。

本発明の有機EL素子は、陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、前記一般式(1)で表されるアントラセン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する。

前記発光層が、一般式(1)で表されるアントラセン誘導体を含有すると好ましく、特に発光層が、主成分として含有すると好ましい。

また、本発明の有機EL素子は、前記発光層が、さらにアリールアミン化合物及び／又はスチリルアミン化合物を含有すると好ましい。

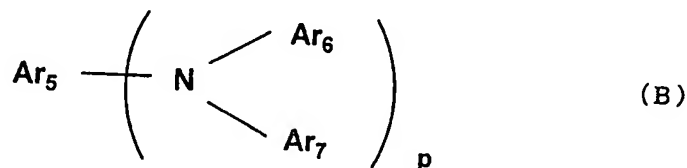
スチリルアミン化合物としては、下記一般式 (A) で表されるものが好ましい。



(式中、 Ar_2 は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、スチルベン基、ジスチリルアリール基から選ばれる基であり、 Ar_3 及び Ar_4 は、それぞれ水素原子又は炭素数が 6 ～ 20 の芳香族基であり、 Ar_2 、 Ar_3 及び Ar_4 は置換されいてもよい。 m は 1 ～ 4 の整数である。さらに好ましくは Ar_3 又は Ar_4 の少なくとも一方はスチリル基で置換されている。)

ここで、炭素数が 6 ～ 20 の芳香族基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ターフェニル基等が挙げられる。

アリールアミン化合物としては、下記一般式 (B) で表されるものが好ましい。



(式中、 $\text{Ar}_5 \sim \text{Ar}_7$ は、置換もしくは無置換の核炭素数 5 ～ 40 のアリール基である。 p は 1 ～ 4 の整数である。)

ここで、核炭素数が 5 ～ 40 のアリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基、アントラニル基、フェナンスリル基、ピレニル基、コロニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ピローリル基、フラニル基、チオフェニル基、ベンゾチオフェニル基、オキサジアゾリル基、ジフェニルアントラニル基、インドリル基、カルバゾリル基、ピリジル基、ベンゾキノリル基、フルオランテニル基、

アセナフトフルオランテニル基、スチルベン基等が挙げられる。なお、このアリール基の好ましい置換基としては、炭素数 1～6 のアルキル基（エチル基、メチル基、i-プロピル基、n-プロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等）、炭素数 1～6 のアルコキシ基（エトキシ基、メトキシ基、i-プロポキシ基、n-プロポキシ基、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロペントキシ基、シクロヘキシルオキシ基等）、核原子数 5～40 のアリール基、核原子数 5～40 のアリール基で置換されたアミノ基、核原子数 5～40 のアリール基を有するエステル基、炭素数 1～6 のアルキル基を有するエステル基、シアノ基、ニトロ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、該正孔輸送層が、一般式（1）で表されるアントラセン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有してもよく、特に主成分として含有すると好ましい。

以下、本発明の有機 EL 素子の素子構成について説明する。

本発明の有機 EL 素子の代表的な素子構成としては、

- （1）陽極／発光層／陰極
- （2）陽極／正孔注入層／発光層／陰極
- （3）陽極／発光層／電子注入層／陰極
- （4）陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極
- （5）陽極／有機半導体層／発光層／陰極
- （6）陽極／有機半導体層／電子障壁層／発光層／陰極
- （7）陽極／有機半導体層／発光層／付着改善層／陰極
- （8）陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極
- （9）陽極／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- （10）陽極／無機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極
- （11）陽極／有機半導体層／絶縁層／発光層／絶縁層／陰極

(12) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／絶縁層／陰極

(13) 陽極／絶縁層／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／電子注入層／陰極

などの構造を挙げることができる。

これらの中で通常(8)の構成が好ましく用いられるが、もちろんこれらに限定されるものではない。

この有機EL素子は、通常透光性の基板上に作製する。この透光性基板は有機EL素子を支持する基板であり、その透光性については、400～700nmの可視領域の光の透過率が50%以上であるものが望ましく、さらに平滑な基板を用いるのが好ましい。

このような透光性基板としては、例えば、ガラス板、合成樹脂板などが好適に用いられる。ガラス板としては、特にソーダ石灰ガラス、バリウム・ストロンチウム含有ガラス、鉛ガラス、アルミノケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムホウケイ酸ガラス、石英などで成形された板が挙げられる。また、合成樹脂板としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルサルファイド樹脂、ポリサルフォン樹脂などの板が挙げられる。

次に、上記の陽極としては、仕事関数の大きい(4eV以上)金属、合金、電気伝導性化合物又はこれらの混合物を電極物質とするものが好ましく用いられる。このような電極物質の具体例としては、Auなどの金属、CuI、ITO(インジウムチンオキシド)、 SnO_2 、 ZnO 、 In-Zn-O などの導電性材料が挙げられる。この陽極を形成するには、これらの電極物質を、蒸着法やスパッタリング法等の方法で薄膜を形成させることができる。この陽極は、上記発光層からの発光を陽極から取り出す場合、陽極の発光に対する透過率が10%より大きくなるような特性を有していることが望ましい。また、陽極のシート抵抗は、数百 Ω/\square 以下のものが好ましい。さらに、陽極の膜厚は、材料にもよるが通常10nm～1 μm 、好ましくは10～200nmの範囲で選択される。

次に、陰極としては、仕事関数の小さい（4 e V以下）金属、合金、電気伝導性化合物及びこれらの混合物を電極物質とするものが用いられる。このような電極物質の具体例としては、ナトリウム、ナトリウム-カリウム合金、マグネシウム、リチウム、マグネシウム・銀合金、アルミニウム/酸化アルミニウム、Al/Li₂O, Al/LiO₂, Al/LiF, アルミニウム・リチウム合金、インジウム、希土類金属などが挙げられる。

この陰極はこれらの電極物質を蒸着やスパッタリング等の方法により薄膜を形成させることにより、作製することができる。

ここで、発光層からの発光を陰極から取り出す場合、陰極の発光に対する透過率は10%より大きくすることが好ましい。また、陰極としてのシート抵抗は数百Ω/□以下が好ましく、さらに、膜厚は通常10 nm～1 μm、好ましくは50～200 nmである。

本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一对の電極の少なくとも一方の表面に、カルコゲナイド層、ハロゲン化金属層又は金属酸化物層（以下、これらを表面層ということがある。）を配置するのが好ましい。具体的には、発光層側の陽極表面にケイ素やアルミニウムなどの金属のカルコゲナイド（酸化物を含む）層を、また、発光層側の陰極表面にハロゲン化金属層又は金属酸化物層を配置するのがよい。これにより、駆動の安定化を図ることができる。

上記カルコゲナイドとしては、例えばSiO_x（1 ≤ X ≤ 2）、AlO_x（1 ≤ X ≤ 1.5）、SiON、SiAlONなどが好ましく挙げられ、ハロゲン化金属としては、例えばLiF、MgF₂、CaF₂、フッ化希土類金属などが好ましく挙げられ、金属酸化物としては、例えばCs₂O、Li₂O、MgO、SrO、BaO、CaOなどが好ましく挙げられる。

さらに、本発明の有機EL素子においては、このようにして作製された一对の電極の少なくとも一方の表面に電子伝達化合物と還元性ドーパントの混合領域又は正孔伝達化合物と酸化性ドーパントの混合領域を配置するのも好ましい。この

ようにすると、電子伝達化合物が還元され、アニオンとなり混合領域がより発光層に電子を注入、伝達しやすくなる。また、正孔伝達化合物は酸化され、カチオンとなり混合領域がより発光層に正孔を注入、伝達しやすくなる。好ましい酸化性ドーパントとしては、各種ルイス酸やアクセプター化合物がある。好ましい還元性ドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属、希土類金属及びこれらの化合物がある。

本発明の有機EL素子においては、発光層は、

- ①注入機能；電界印加時に陽極又は正孔注入層より正孔を注入することができ、陰極又は電子注入層より電子を注入することができる機能
- ②輸送機能；注入した電荷（電子と正孔）を電界の力で移動させる機能
- ③発光機能；電子と正孔の再結合の場を提供し、これを発光につなげる機能を有する。

この発光層を形成する方法としては、例えば蒸着法、スピンコート法、LB法等の公知の方法を適用することができる。発光層は、特に分子堆積膜であることが好ましい。ここで分子堆積膜とは、気相状態の材料化合物から沈着され形成された薄膜や、溶液状態または液相状態の材料化合物から固体化され形成された膜のことであり、通常この分子堆積膜は、LB法により形成された薄膜（分子累積膜）とは凝集構造、高次構造の相違や、それに起因する機能的な相違により区分することができる。

また、特開昭57-51781号公報に開示されているように、樹脂等の結着剤と材料化合物とを溶剤に溶かして溶液とした後、これをスピンコート法等により薄膜化することによっても、発光層を形成することができる。

本発明においては、本発明の目的が損なわれない範囲で、所望により、発光層に、本発明のアンドラセン誘導体からなる発光材料以外の他の公知の発光材料を含有させてもよく、また、本発明のアンドラセン誘導体からなる発光材料を含む発光層に、他の公知の発光材料を含む発光層を積層してもよい。

次に、正孔注入・輸送層は、発光層への正孔注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、正孔移動度が大きく、イオン化エネルギーが通常 5.5 eV 以下と小さい。このような正孔注入・輸送層としてはより低い電界強度で正孔を発光層に輸送する材料が好ましく、さらに正孔の移動度が、例えば $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ の電界印加時に、少なくとも $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{秒}$ であるものが好ましい。このような正孔輸送材料としては、本発明のアントラセン誘導体が有用であり、こり他、従来、光導伝材料において正孔の電荷輸送材料として慣用されているものや、有機EL素子の正孔注入層に使用されている公知のものの中から任意のものを選択して用いることができる。

そして、この正孔注入・輸送層を形成するには、正孔注入・輸送材料を、例えば真空蒸着法、スピコート法、キャスト法、LB法等の公知の方法により薄膜化すればよい。この場合、正孔注入・輸送層としての膜厚は、特に制限はないが、通常は $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ である。

次に、電子注入層・輸送層は、発光層への電子の注入を助け、発光領域まで輸送する層であって、電子移動度が大きく、また付着改善層は、この電子注入層の中で特に陰極との付着が良い材料からなる層である。電子注入層に用いられる材料としては、8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体が好適である。上記8-ヒドロキシキノリンまたはその誘導体の金属錯体の具体例としては、オキシシン（一般に8-キノリノール又は8-ヒドロキシキノリン）のキレートを含む金属キレートオキシノイド化合物、例えばトリス（8-キノリノール）アルミニウムを電子注入材料として用いることができる。

また、一般的に有機EL素子は、超薄膜に電界を印可するために、リークやショートによる画素欠陥が生じやすい。これを防止するために、一対の電極間に絶縁性の薄膜層を挿入しても良い。

絶縁層に用いられる材料としては、例えば、酸化アルミニウム、弗化リチウム、酸化リチウム、弗化セシウム、酸化セシウム、酸化マグネシウム、弗化マグネ

シウム、酸化カルシウム、弗化カルシウム、窒化アルミニウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化ゲルマニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化バナジウム等が挙げられる。これらの混合物や積層物を用いてもよい。

次に、本発明の有機EL素子を作製する方法については、例えば上記の材料及び方法により陽極、発光層、必要に応じて正孔注入層、及び必要に応じて電子注入層を形成し、最後に陰極を形成すればよい。また、陰極から陽極へ、前記と逆の順序で有機EL素子を作製することもできる。

以下、透光性基板上に、陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極が順次設けられた構成の有機EL素子の作製例について説明する。

まず、適当な透光性基板上に、陽極材料からなる薄膜を $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10\sim 200\text{nm}$ の範囲の膜厚になるように、蒸着法あるいはスパッタリング法により形成し、陽極とする。次に、この陽極上に正孔注入層を設ける。正孔注入層の形成は、前述したように真空蒸着法、スピンコート法、キャスト法、LB法等の方法により行うことができるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により正孔注入層を形成する場合、その蒸着条件は使用する化合物（正孔注入層の材料）、目的とする正孔注入層の結晶構造や再結合構造等により異なるが、一般に蒸着源温度 $50\sim 450^{\circ}\text{C}$ 、真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ 、蒸着速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒}$ 、基板温度 $-50\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ の範囲で適宜選択することが好ましい。

次に、この正孔注入層上に発光層を設ける。この発光層の形成も、本発明に係る発光材料を用いて真空蒸着法、スパッタリング、スピンコート法、キャスト法等の方法により、発光材料を薄膜化することにより形成できるが、均質な膜が得られやすく、かつピンホールが発生しにくい等の点から真空蒸着法により形成することが好ましい。真空蒸着法により発光層を形成する場合、その蒸着条件は使

用する化合物により異なるが、一般的に正孔注入層の形成と同様な条件範囲の中から選択することができる。膜厚は10～40 nmの範囲が好ましい。

次に、この発光層上に電子注入層を設ける。この場合にも正孔注入層、発光層と同様、均質な膜を得る必要から真空蒸着法により形成することが好ましい。蒸着条件は正孔注入層、発光層と同様の条件範囲から選択することができる。

そして、最後に陰極を積層して有機EL素子を得ることができる。陰極は金属から構成されるもので、蒸着法、スパッタリングを用いることができる。しかし、下地の有機物層を製膜時の損傷から守るためには真空蒸着法が好ましい。

以上の有機EL素子の作製は、一回の真空引きで、一貫して陽極から陰極まで作製することが好ましい。

この有機EL素子に直流電圧を印加する場合、陽極を+、陰極を-の極性にして、3～40 Vの電圧を印加すると、発光が観測できる。また、逆の極性で電圧を印加しても電流は流れず、発光は全く生じない。さらに、交流電圧を印加した場合には、陽極が+、陰極が-の極性になった時のみ均一な発光が観測される。この場合、印加する交流の波形は任意でよい。

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

実施例1（化合物（AN1）の合成）

（1）4,5,9,10- テトラヒドロ-2- ブロモ- ピレンの合成

オートクレーブにピレン195g（広島和光社製）とデカリン（広島和光社製）1リットルと5%パラジウム-カーボン78g（広島和光社製）を入れ、水素圧70kg/cm²、160℃にて21時間反応した。

反応後冷却し、触媒を濾別し、クロロホルム3リットルで洗浄した。次いでクロロホルムを減圧留去し、残渣のデカリン溶液を氷冷し、析出した結晶を濾取し、エタノール洗浄後、乾燥したところ、130gの結晶を得た。

このうち126gを精製水6.3 リットルに懸濁し、塩化第二鉄・1水和物 2g (広島和光社製) を添加した。次いで臭素30ミリリットル/精製水 3 リットルの水溶液を 4 時間かけて室温で滴下した。その後室温で12時間反応した。

析出晶を濾取、水洗、エタノール洗浄後、クロロホルム 3 リットルに溶解し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去した。

ヘキサン1.5 リットルを加え、析出した結晶を濾取したところ、71.5g を得た。

この化合物のFD-MS (フィールドディソーブションマス分析) は、 $C_{18}H_{13}Br=285$ に対し、 $m/z = 286$ 、 284 が得られたことから、この化合物を4, 5, 9, 10- テトラヒドロ-2- プロモ- ピレンと同定した(収率41%)。

(2) 化合物 (AN 1) の合成

Ar雰囲気下、(1) で得られた4, 5, 9, 10- テトラヒドロ-2- プロモ- ピレン2g を無水THF8ミリリットル、無水トルエン 8 ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で $-20^{\circ}C$ に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液 5 ミリリットル ($1.6mol/l$ リットル、広島和光社製) を加え、 $-20^{\circ}C$ で 1 時間攪拌した。これに9, 10- アントラキノン0.62g (東京化成社製) を加え、室温で 4 時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、1.6gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS は $C_{24}H_{14}=586$ に対し、 $m/z = 586$ が得られたことから、この化合物をAN 1 と同定した(収率94%)。

実施例 2 (化合物 (AN 2) の合成)

Ar雰囲気下、(1) で得られた4, 5, 9, 10- テトラヒドロ-2- プロモ- ピレン 2 g を無水THF 8 ミリリットル、無水トルエン 8 ミリリットルの混合溶媒に溶解し

、ドライアイス／メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液 5 ミリリットル ($1.6\text{mol}/\text{リットル}$ 、広島和光社製) を加え、 -20°C で1 時間攪拌した。これに2-t-ブチルアントラキノン0.8g (東京化成社製) を加え、室温で4 時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、1.8gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS は $\text{C}_{50}\text{H}_{42}=642$ に対し、 $m/z = 642$ が得られたことから、この化合物をAN 2 と同定した (収率91%)。

実施例 3 (化合物 (AN 3) の合成)

(1) 2,6-ジフェニル-9,10-アントラキノンの合成

4-ブロモフタル酸無水物130g (東京化成社製) と炭酸ナトリウム243gと水1.3 リットルを3 リットルのフラスコに入れ、 60°C まで加熱し溶解した。溶解後室温まで冷却し、フェニルボロン酸84.5g (東京化成社製) と酢酸パラジウム3.9g (東京化成社製) を加え攪拌した。その後室温にて12時間反応した。

反応後水を追加・加熱し、析出晶を溶解し、触媒を濾別し、濃塩酸にて酸出させ、析出晶を濾取、水洗した。これを酢酸エチルで抽出し、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、濃縮乾仔させ、145gの固体を得た。

これを無水酢酸 500ミリリットル (広島和光社製) に入れ、 80°C にて3 時間反応させ、その後減圧下で無水酢酸を留去し、乾固させ135gの酸無水物を得た。

次にビフェニル85.3g (広島和光社製) を1,2-ジクロロエタン 670ミリリットルに溶解し、無水塩化アルミニウム162.7gを加え若干冷却した。

これに上述の酸無水物124gを発熱に注意しながら添加し、 40°C にて2 時間反応後、氷水に注加し、クロロホルムで抽出し、水洗した。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、ヘキサンを加え、析出物を濾取した。

次にポリりん酸2 リットルを 150°C に加熱し、攪拌下、上述の析出物を少量ず

つ添加し、同温で3時間攪拌した。

反応液を氷中に注加し、析出晶を濾取、水洗後、クロロホルムに溶解し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、カラム精製した。

目的留分を濃縮し、ヘキサンを加え、析出した結晶98.7gを濾取した。

この化合物のFD-MSは $C_{26}H_{16}O_2=360$ に対し、 $m/z=360$ が得られたことから、この化合物を2,6-ジフェニル-9,10-アントラキノンと同定した(収率48%)。

(2) 化合物(AN3)の合成

Ar雰囲気下、実施例1の(1)で得られた4,5,9,10-テトラヒドロ-2-ブロモ-ピレン2gを無水THF 8ミリリットル、無水トルエン8ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液5ミリリットル(1.6mol/リットル、広島和光社製)を加え、 -20°C で1時間攪拌した。上記(1)で得られた2,6-ジフェニル-9,10-アントラキノン1.1gを加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2.0gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MSは $C_{58}H_{42}=738$ に対し、 $m/z=738$ が得られたことから、この化合物をAN3と同定した(収率89%)。

実施例4(化合物(AN4)の合成)

Ar雰囲気下、実施例1の(1)で得られた4,5,9,10-テトラヒドロ-2-ブロモ-ピレン2gを無水THF 8ミリリットル、無水トルエン8ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液5ミリリットル(1.6mol/リットル、広島和光社製)を加え、 -20°C で1時間攪拌した。ビアンスロン1.2gを加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、

メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2.2gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS は $C_{10}H_{12}=762$ に対し、 $m/z = 763$ が得られたことから、この化合物をAN 4 と同定した（収率92%）。

実施例 5（化合物（AN 5）の合成）

（1）9,9'-ジメチル-2-プロモフルオレンの合成

Ar雰囲気下、無水THF300ミリリットルに35%水素化カリウム28g（広島和光社製）を入れ、次いでフルオレン16gを添加した。その後ヨードメタン20g（広島和光社製）を添加し、その後還流温度で72時間反応した。

反応混合物に水を加え、希塩酸を加え、クロロホルムで抽出した。これを無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去し、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。

このうち5gを精製水300ミリリットルに懸濁し、塩化第二鉄・1水和物0.1g（広島和光社製）を添加した。次いで臭素1ミリリットル／精製水100ミリリットルの水溶液を1時間かけて室温で滴下した。その後室温で12時間反応した。

析出晶を濾取、水洗、エタノール洗浄後、クロロホルム200ミリリットルに溶解し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去した。

ヘキサン100ミリリットルを加え、析出した結晶を濾取したところ、5.4gを得た。

この化合物のFD-MS は $C_{15}H_{16}Br=276$ に対し、 $m/z = 277$ 、 275 が得られたことから、この化合物を9,9'-ジメチル-2-プロモフルオレンと同定した（収率20%）。

（2）化合物（AN 5）の合成

Ar雰囲気下、（1）で得られた9,9'-ジメチル-2-プロモフルオレン1.9gを無水THF8ミリリットル、無水トルエン8ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドラ

イアイス／メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液 5 ミリリットル ($1.6\text{mol}/\text{リットル}$ 、広島和光社製)を加え、 -20°C で1時間攪拌した。アントラキノン 1.4g を加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。

次に2-プロモターフェニル 2.5g を無水THF 8 ミリリットル、無水トルエン 8 ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス／メタノール浴で -20°C に冷却した。これにn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液 5 ミリリットル ($1.6\text{mol}/\text{リットル}$ 、広島和光社製)を加え、 -20°C で1時間攪拌した。これに上述のメタノール洗浄後、乾燥させた固体を加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、 1g の淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS は $\text{C}_{17}\text{H}_{14}=598$ に対し、 $m/z = 598$ が得られたことから、この化合物をAN 5 と同定した (収率27%)。

実施例 6 (化合物 (AN 7) の合成)

Ar雰囲気下、マグネシウム 0.6g に2-プロモビフェニル 5g (ランカスター社製)を無水THF 50ミリリットルに溶解させたものを少量滴下し、ヨウ素を 0.1g 添加した後、加熱した。反応が開始したら $55\sim 60^{\circ}\text{C}$ にて残りの溶液を全て滴下し、 $50\sim 55^{\circ}\text{C}$ にて2時間攪拌した。

Ar雰囲気下、2-プロモフルオレノン 6g をTHF 50ミリリットルに溶解し、塩化ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II) 0.2g (アルドリッチ社製)、 1M -水素化ジイソブチルアルミニウム／トルエン溶液 0.6 ミリリットル (アルドリッチ社製)を加え、攪拌後、上記にて調整したグリニャール試薬を10分で滴下し、 65°C にて一晩反応した。

反応後、THF を留去し、析出した結晶を濾取した。これをトルエンで再結晶し、4.9gの淡黄色粉末を得た。

Ar雰囲気下、この淡黄色粉末4 gを無水THF 8ミリリットル、無水トルエン8ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液10ミリリットル(1.6mol/リットル、広島和光社製)を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに9,10-アントラキノ1.0gを加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。

次に2-ブロモナフタレン2.1gを無水THF 8ミリリットル、無水トルエン8ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス/メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウム/ヘキサン溶液10ミリリットル(1.6mol/リットル、広島和光社製)を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに上述のメタノール洗浄後、乾燥させた固体を加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、1.1gの淡黄色固体を得た。

この化合物のFD-MS は $C_{19}H_{10}$ =618 に対し、 $m/z = 618$ が得られたことから、この化合物をAN 7 と同定した(収率37%)。

実施例7 (化合物 (AN 11) の合成)

Ar雰囲気下、マグネシウム3gに2-ブロモビフェニル25g (ランカスター社製)を無水THF 50ミリリットルに溶解させたものを少量滴下し、ヨウ素を0.1g添加した後、加熱した。反応が開始したら55~60℃にて残りの溶液を全て滴下し、50~55℃にて2時間攪拌した。

Ar雰囲気下、シクロヘキサノン11.5gをTHF 50ミリリットルに溶解し、塩化ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II) 0.2g (アルドリッチ社製)、1M

- 水素化ジイソブチルアルミニウム／トルエン溶液 3 ミリリットル（アルドリッチ社製）を加え、攪拌後、上記にて調整したグリニャール試薬を10分で滴下し、65℃にて一晩反応した。

反応後、THF を留去し、析出した結晶を濾取した。これをトルエンで再結晶し、13g の白色粉末を得た。

このうち10g を精製水 500ミリリットルに懸濁し、塩化第二鉄・1水和物0.1g（広島和光社製）を添加した。次いで臭素 2.5ミリリットル／精製水 200ミリリットルの水溶液を1時間かけて室温で滴下した。その後室温で12時間反応した。

析出晶を濾取、水洗、エタノール洗浄後、クロロホルム 500ミリリットルに溶解し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、水洗し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒留去した。

ヘキサンを加え、析出した結晶を濾取したところ、10g の粉末を得た。

Ar雰囲気下、この粉末5g を無水THF 8ミリリットル、無水トルエン8ミリリットルの混合溶媒に溶解し、ドライアイス／メタノール浴で-20℃に冷却した。これにn-ブチルリチウム／ヘキサン溶液12ミリリットル（1.6mol／リットル、広島和光社製）を加え、-20℃で1時間攪拌した。これに9,10-アントラキノン1.2gを加え、室温で4時間攪拌して室温で12時間放置した。

反応混合物を飽和塩化アンモニウム水溶液で失活させ、生じた固体を濾別し、メタノールで洗浄した。この化合物をカラムクロマトグラフィーにて精製し、2.4gの淡黄色固体を得た。

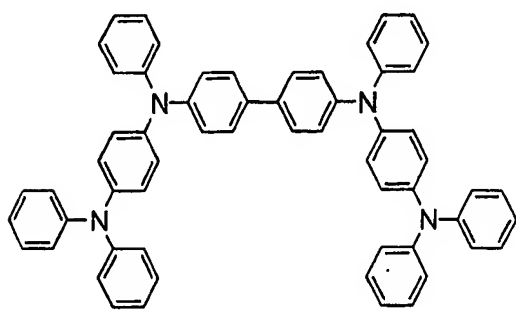
この化合物のFD-MS は $C_{50}H_{42}=642$ に対し、 $m/z = 642$ が得られたことから、この化合物をAN11と同定した（収率65%）。

実施例 8（有機EL素子の製造）

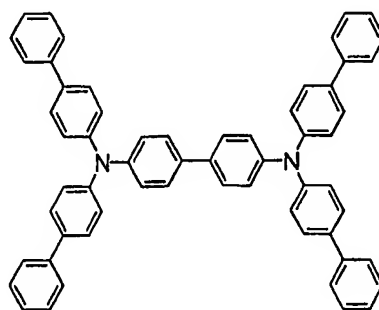
25mm×75mm×1.1mm厚のITO透明電極付きガラス基板（ジオマティック社製）をイソプロピルアルコール中で超音波洗浄を5分間行なった後、UVオゾン洗浄を30分間行なった。洗浄後の透明電極ライン付きガラス基板を

真空蒸着装置の基板ホルダーに装着し、まず透明電極ラインが形成されている側の面上に前記透明電極を覆うようにして膜厚60nmの下記N,N'-ビス(N,N'-ジフェニル-4-アミノフェニル)-N,N'-ジフェニル-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル膜(以下、TPD232膜)を成膜した。このTPD232膜は、正孔注入層として機能する。続いて、このTPD232膜上に膜厚20nmの下記N,N,N',N'-テトラ(4-ビフェニル)-ジアミノビフェニレン層(以下、TBDB層)を成膜した。この膜は正孔輸送層として機能する。さらにTBDB膜上に、発光材料として膜厚40nmのAN1を蒸着し成膜した。同時に発光材料として、下記のスチリル基を有するアミン化合物D1をAN1に対し、重量比でAN1:D1=40:2で蒸着した。この膜は、発光層として機能する。この膜上に膜厚10nmのAlq膜を成膜した。これは、電子注入層として機能する。この後、還元性ドーパントであるLi(Li源:サエスゲッター社製)とAlqを二元蒸着させ、電子注入層(陰極)としてAlq:Li膜(膜厚10nm)を形成した。このAlq:Li膜上に金属Alを蒸着させ金属陰極を形成し有機EL素子を形成した。

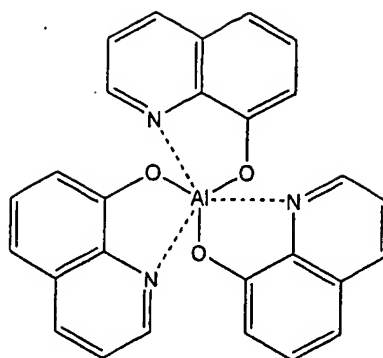
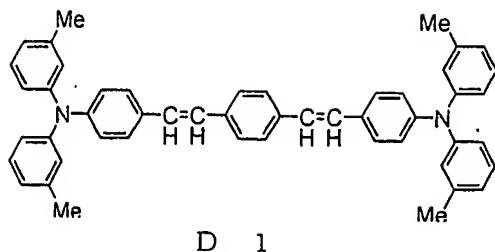
得られた有機EL素子について、電流密度が10mA/cm²を流した時の発光効率を測定し、さらに保存温度120℃にて500時間保存した後に、通電した際の発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。



TPD232



TBDB



実施例 9 (有機 EL 素子の製造)

実施例 8 において、発光材料として、AN 1 の代わりに AN 2 を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表 1 に示す。

実施例 10 (有機 EL 素子の製造)

実施例 8 において、発光材料として、AN 1 の代わりに AN 3 を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表 1 に示す。

実施例 11 (有機 EL 素子の製造)

実施例 8 において、発光材料として、AN 1 の代わりに AN 4 を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表 1 に示す。

実施例 12 (有機 EL 素子の製造)

実施例 8 において、発光材料として、AN 1 の代わりに AN 5 を用いたこと以外は同様にして有機 EL 素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表 1 に示す。

実施例 13 (有機 EL 素子の製造)

実施例 8 において、発光材料として、AN 1 の代わりに AN 7 を用いたこと以

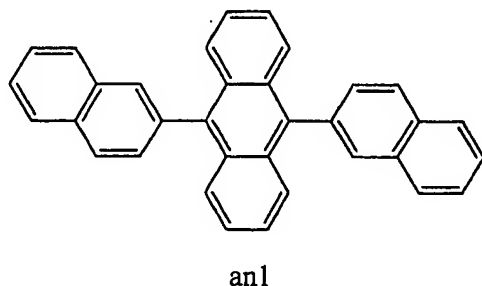
外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。

実施例14（有機EL素子の製造）

実施例8において、発光材料として、AN1の代わりにAN11を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。

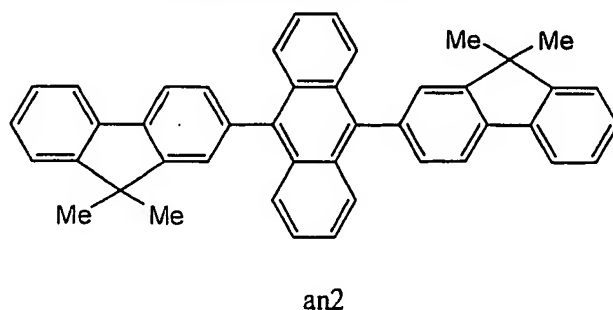
比較例1（有機EL素子の製造）

実施例8において、発光材料として、AN1の代わりに下記an1を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。



比較例2（有機EL素子の製造）

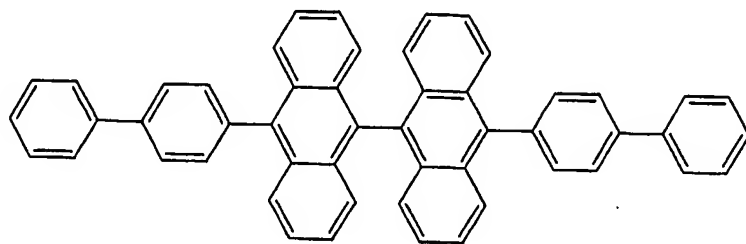
実施例8において、発光材料として、AN1の代わりに下記an2を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。



比較例3（有機EL素子の製造）

実施例8において、発光材料として、AN1の代わりに下記an3を用いたこ

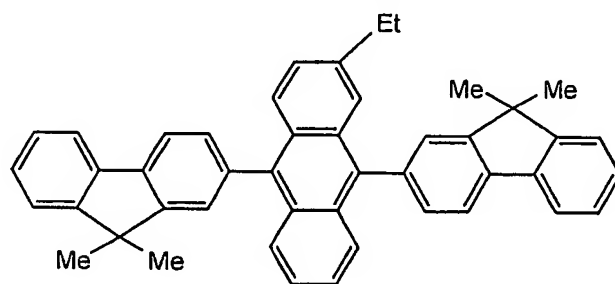
と以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。



an3

比較例4（有機EL素子の製造）

実施例8において、発光材料として、AN1の代わりに下記an4を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。



an4

比較例5（有機EL素子の製造）

実施例8において、発光材料として、AN1の代わりに下記an5を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。これらの結果を表1に示す。

化合物an5の蒸着時、蒸着ボートの温度は400℃以上となり、熱分解しながら蒸着されていた。これは真空槽内に付設している質量分析装置においても低分子量のピークが観測されたことから推量した。

得られた有機EL素子は、青色発光は得られず、熱分解に伴う不純物の混入の影響により白味青色発光であった。

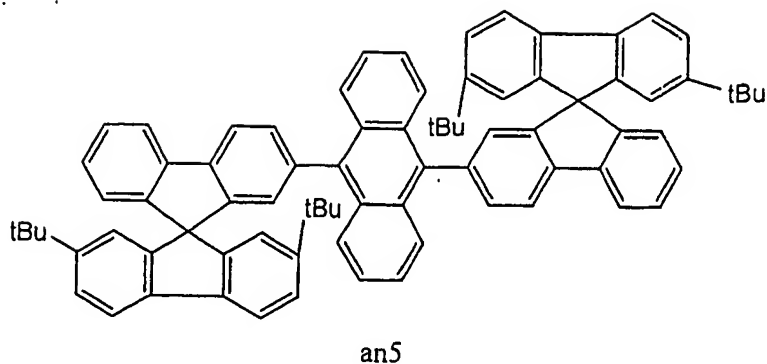


表 1

	発光層の化合物	発光効率 (cd/A)	120°C500時間保存後の 発光面の状態
実施例8	AN1/D1	9.7	青色均一発光
実施例9	AN2/D1	11.0	青色均一発光
実施例10	AN3/D1	10.1	青色均一発光
実施例11	AN4/D1	10.5	青色均一発光
実施例12	AN5/D1	9.6	青色均一発光
実施例13	AN7/D1	10.2	青色均一発光
実施例14	AN11/D1	10.7	青色均一発光
比較例1	an1/D1	9.0	結晶欠落による輝点が発生
比較例2	an2/D1	8.8	結晶欠落による輝点が発生
比較例3	an3/D1	9.8	結晶欠落による輝点が発生
比較例4	an4/D1	9.0	結晶欠落による輝点が発生
比較例5	an5/D1	8.2	白味青色発光

表1に示したように、実施例8～14の有機EL素子は、比較例1～5に対して、発光効率が高く、高温下で長時間駆動しても青色均一発光が可能である。

一方、比較例1～3のan1～3は、対称性の高い化合物であるため結晶化が生じた。

比較例4のan4はアントラセン環に置換基が導入されているため対称性は相対的に低くなっているが、それでも不十分であり結晶化が生じた。結晶化を防止するためには少なくとも炭素数4以上の置換基が必要であると判明した。

比較例5のan5はきわめて嵩高い置換基であるスピロフルオレン基を有するために、対称性が高くても結晶化が防止できている。しかしながらスピロフルオレニル基は分子量がきわめて大きいため、2ヵ所にこの置換基を有したアントラ

セン誘導体は蒸着温度が高くなり、熱分解を生じた。このためスピロフルオレニル基を2ヵ所以上有するアントラセン誘導体は少なくとも蒸着法による有機EL素子には適していなかった。

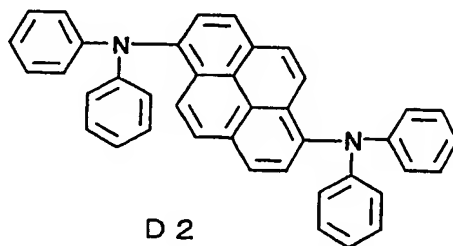
また、実施例13のAN7は、分子量の大きいスピロフルオレニル基を有しているが1ヵ所だけなので、比較例5の場合のように熱分解することなく、蒸着温度400℃以下で蒸着できた。したがって青色均一発光が得られ、発光効率も比較例5よりも高かった。

実施例14のAN11はスピロ骨格を有しているが、スピロフルオレニル基よりも分子量が小さいので2ヵ所にスピロ骨格を有する置換基があっても比較例5の場合のように熱分解することなく、蒸着温度400℃以下で蒸着できた。したがって青色均一発光が得られ、発光効率も比較例5よりも高かった。

実施例15

実施例8において、発光材料として、D1の代わりに下記D2を用いたこと以外は同様にして有機EL素子を製造し、同様に発光効率を測定し、発光面の状態を観察した。

発光効率は5.0cd/Aであったが、純青色発光であり、120℃500時間保存後の発光面は均一発光を保っていた。

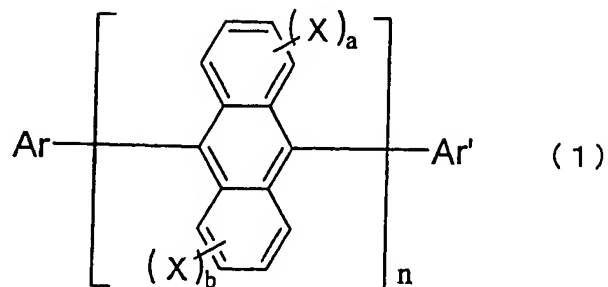


産業上の利用可能性

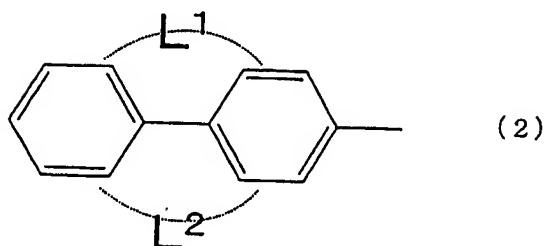
以上、詳細に説明したように、本発明のアントラセン誘導体を利用した有機EL素子は、発光効率が高く、高温で長時間駆動しても均一な発光が可能であり、高温下で使用できる素子として有用である。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されるアントラセン誘導体。



[式中、Arは、置換もしくは無置換の下記一般式(2)で表される基である。]



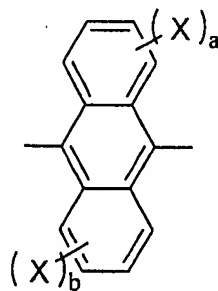
(式中、 L^1 及び L^2 は、それぞれ置換もしくは無置換の環構造を形成する連結基であり、少なくともどちらかが存在する。)

Ar' は置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基である。

Xは、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 1 ～ 50 のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数 5 ～ 50 のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数 6 ～ 60 のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数 6 ～ 50 のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数 5 ～ 50 のアリールチオ基である。

a 及び b は、それぞれ 0 ～ 4 の整数であり、X が複数ある場合は、X はそれぞれ同じでも異なってもよい。

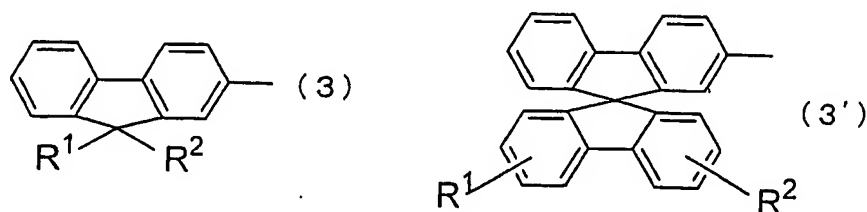
n は1～3の整数である。また、 n が2以上の場合は、[]内の



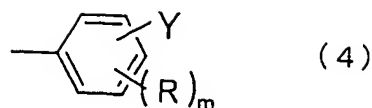
は、同じでも異なってもよい。

ただし、 Ar が下記一般式(3)で表わされる場合には、① Ar' は下記一般式(4)で表わされるアリール基であるか、又は② a と b が同時に0ではなく、かつ X が、置換もしくは無置換の炭素数4～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数4～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の炭素数5～50のシクロアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数6～60のアラルキル基、置換もしくは無置換の核炭素数10～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数10～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基である。

また、 Ar が下記一般式(3')で表わされる場合には、 Ar' は下記一般式(4)で表わされるアリール基である。



(式中、 R^1 及び R^2 は、それぞれ水素、置換もしくは無置換の炭素数1～6のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～6のアルコキシ基、置換もしくは無置換のフェニル基である。)



(式中、Yは、置換もしくは無置換の核原子数10以上の芳香族縮合環残基、又は置換もしくは無置換の核原子数12以上の芳香族非縮合環残基である。

Rは、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルキル基、置換もしくは無置換の炭素数1～50のアルコキシ基、置換もしくは無置換の核炭素数6～50のアリール基、置換もしくは無置換の核原子数5～50の芳香族複素環基、置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールオキシ基、又は置換もしくは無置換の核原子数5～50のアリールチオ基である。

mは0～4の整数である。)]

2. 有機エレクトロルミネッセンス素子用発光材料である請求項1に記載のアントラセン誘導体。

3. 有機エレクトロルミネッセンス素子用正孔輸送材料である請求項1に記載のアントラセン誘導体。

4. 陰極と陽極間に少なくとも発光層を含む一層又は複数層からなる有機薄膜層が挟持されている有機エレクトロルミネッセンス素子において、該有機薄膜層の少なくとも1層が、請求項1に記載の一般式(1)で表されるアントラセン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

5. 前記発光層が、一般式(1)で表されるアントラセン誘導体を含有する請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

6. 前記発光層が、一般式(1)で表されるアントラセン誘導体を主成分として含有する請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

7. 前記発光層が、さらにアリールアミン化合物を含有する請求項4に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

8. 前記発光層が、さらにスチリルアミン化合物を含有する請求項 4 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

9. 前記有機薄膜層が正孔輸送層を有し、該正孔輸送層が、請求項 1 に記載の一般式 (1) で表されるアントラセン誘導体を単独もしくは混合物の成分として含有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

10. 前記正孔輸送層が、一般式 (1) で表されるアントラセン誘導体を主成分として含有する請求項 9 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09606

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C07C13/567, 13/66, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C07C13/567, 13/66, C09K11/06, H05B33/14, 33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA(STN), REGISTRY(STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	JP 2003-128651 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 08 May, 2003 (08.05.03), Full text (Family: none)	1-10
X	JP 2002-154993 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 28 May, 2002 (28.05.02), Full text (Family: none)	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 September, 2003 (11.09.03)Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03).Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09606

(Concerning the subject of international search of claims 1-10)

Among the anthracene derivatives of claims 1-3, only anthracene derivatives wherein L^1 and L^2 are each optionally substituted methylene or ethylene (hereinafter referred to as "disclosed compounds") are so concretely disclosed in the description as to permit the practical production and use thereof.

Since the crystallinity and vapor deposition properties of such an anthracene derivative depend greatly on the size, the stereostructure, the kind and presence of functional groups, and the physical properties (such as polarity), it is not presumed that anthracene derivatives other than the disclosed compounds exhibit crystallinity, vapor deposition properties, luminous efficiency and uniformity of light outputs equivalent to those of the disclosed compounds.

Further, claims 1-3 include anthracene derivatives, the means of production and acquisition of which are not disclosed (for example, neither a process for producing compounds wherein L^1 is Si or peptide nor a method for acquiring the same is disclosed in the description, though these compounds are unknown).

Thus, anthracene derivatives of claims 1-3 other than the disclosed compounds are inadequately supported by the description.

The same applies to organic EL devices containing anthracene derivatives of claims 1-3 other than the disclosed compounds (claims 4-10).

Claims 1-10 include embodiments inadequately supported by the description and such embodiments cannot be properly examined for relevance to prior art (particularly inventive step).

Therefore, this international search report covers only the disclosed compounds and organic EL devices containing the same.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C13/567, 13/66 C09K11/06, H05B33/14, 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C13/567, 13/66 C09K11/06, H05B33/14, 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)

REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X, P	JP 2003-128651 A (三井化学株式会社) 200 3.05.08 全文 (ファミリーなし)	1-10
X	JP 2002-154993 A (三井化学株式会社) 200 2.05.28 全文 (ファミリーなし)	1-10

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11.09.03

国際調査報告の発送日

30.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉住 和之

4H

9165

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

(請求の範囲1-10の国際調査の対象について)

請求の範囲1-3に係るアントラセン誘導体のうち、明細書に具体的に製造・使用できるように記載されているのは、 L^1 、 L^2 が置換もしくは無置換のメチレン基及びエチレン基のアントラセン誘導体(以下「開示化合物」という)だけである。

そして、結晶性や蒸着性が化合物の大きさ、立体構造、官能基の種類・有無、物性(極性等)などに大きく影響されることからすると、開示化合物以外のアントラセン誘導体が、開示化合物と同様の結晶性、蒸着性、さらには高発光効率、発光均一性を有しているとは推認できない。

また、請求の範囲1-3に係るアントラセン誘導体にはどのように製造・入手すればよいのかが不明な化合物(例えば L^1 がSiやペプチドである化合物。これは未知のものであるにもかかわらず、その製造方法あるいは入手方法についての記載が明細書にない)が包含されている。

したがって、開示化合物以外の請求の範囲1-3に係るアントラセン誘導体は、明細書により十分な裏付けがされているとはいえない。

開示化合物以外の請求の範囲1-3に係るアントラセン誘導体を含有する有機EL素子(請求の範囲4-10)についても同様である。

請求の範囲1-10は明細書により十分な裏付けがされていない形態を包含しており、これらの形態については先行技術との関連(特に進歩性)を適切に判断することができない。

よって国際調査報告は、開示化合物及びそれを含有する有機EL素子についてだけ作成した。